

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 11111267
PUBLICATION DATE : 23-04-99

APPLICATION DATE : 01-10-97
APPLICATION NUMBER : 09268405

APPLICANT : TOYOTA MOTOR CORP;

INVENTOR : KAWAMOTO KOJI;

INT.CL. : H01M 4/02 H01M 4/04 H01M 10/40 // H01M 10/44

TITLE : MANUFACTURE OF LITHIUM ION SECONDARY BATTERY

ABSTRACT : PROBLEM TO BE SOLVED: To form a stable SET on a negative electrode surface, reduce irreversible capacity, and improve a cycle characteristic by performing first time charge at least under one condition among charge in a cooling atmosphere and low electric current charge, and forming an SEI coating film having specific capacitance on the negative electrode surface.

SOLUTION: When a charging time temperature is lowered from the relationship between the charging time temperature and irreversible capacity, the irreversible capacity can be reduced. Therefore, it is effective to perform first time charge in a cooling atmosphere, that is, at a low temperature not more than 20°C or perform charge by a low electric current not more than 1 C. The irreversible capacity sharply reduces when capacitance by an SET is not more than 0.4 mF/cm² from the relationship between the capacitance of the SET and the irreversible capacity. Then, an SEI coating film having capacitance not more than 0.4 mF/cm² is formed on a negative electrode surface, a quantity of the SET formed on the negative electrode surface reduces, and the irreversible capacity is reduced, and since the generating SET is stable, a cycle characteristic can also be improved.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-111267

(43) 公開日 平成11年(1999) 4月23日

(51) Int.Cl.⁸ 識別記号

H 0 1 M 4/02
4/04
10/40
// H 0 1 M 10/44

F I

H 0 1 M 4/02 D
4/04 A
10/40 Z
10/44 A

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平9-268405

(22) 出願日 平成9年(1997)10月1日

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社
愛知県豊田市トヨタ町1番地

(72) 発明者 川本 浩二

愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動車株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 研二 (外2名)

(54) 【発明の名称】 リチウムイオン2次電池の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 負極表面に安定なSEIを形成でき、不可逆容量を低減でき、サイクル特性の向上が図れる、リチウムイオン2次電池の製造方法を提供する。

【解決手段】 初回充電時の温度を20℃以下とし、またその際の充電電流を1C以下とする条件のうち少なくともいずれか一方により初回充電を行い、負極表面に静電容量0.4mF/cm²以下のSEI被膜を形成することを特徴とするリチウムイオン2次電池の製造方法である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 初回充電を、冷却雰囲気での充電及び1 C以下の低電流充電のうちの少なくとも一方の条件で行い、負極表面に静電容量 $0.4\text{ mF}/\text{cm}^2$ 以下のSEI被膜を形成することを特徴とするリチウムイオン2次電池の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、リチウムイオン2次電池の製造方法の改良に関する。

【0002】

【従来の技術】リチウムイオン2次電池の負極表面には、通常SEI (Solid Electrolyte Interface) が形成されている。このSEIは、主として第1回目の充電時に負極表面に形成される。このSEIは、 Li_2O や Li_2CO_3 、 LiF 等のリチウム化合物であるため、ここに消費されたリチウムイオンは充電容量には寄与できず、初回充電時の不可逆容量すなわち充電容量と放電容量との差が増大することになる。この不可逆容量はSEIの形成量が多いほど大きくなる。このため、負極表面に形成されるSEIの量はなるべく少なくするのが望ましい。

【0003】図5には、 20°C において充放電電流(1/3) Cの定電流で充放電を繰り返したときの充放電回数と不可逆容量との関係が示される。図5に示されるように、不可逆容量は1回目の充放電時が最も高くなっている。これは上述したように、1回目の充電時に負極表面に形成されるSEIの量が最も多いからである。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来のリチウムイオン2次電池の製造方法においては、第1回目の充電を、室温($20\sim 25^\circ\text{C}$)で行っている。また、初回の充電時間を短縮するために、充電電流も(1/3) C \sim 1 C程度で行われることが多い。ここで1 Cは1時間率すなわち1時間で満充電とできる電流値を表し、(1/3) Cは1/3時間率すなわち1/3時間で満充電とできる電流値を表している。このように、初回充電を常温でしかも1 C以上の高い電流値で行った場合、負極表面に形成されるSEIの量が増えると共に、形成されるSEIがポーラスなものとなる。このため、2回目以降の充電時にもSEIが形成され、2回目以降の不可逆容量が増えるという問題があった。また、SEIの膜厚が厚くなり、負極の電気抵抗が増大するという問題もあった。さらに、常温でしかも高い電流値で充電した場合に負極表面に形成されるSEIでは、2次電池の放電中にそのSEI中のリチウムも放電し、SEIが分解されて安定なSEIを得ることができない。このため、充電の度にSEIが負極表面に形成され、サイクル特性が低下するという問題もあった。

【0005】本発明は、上記従来の課題に鑑みなされた

ものであり、その目的は、負極表面に安定なSEIを形成でき、不可逆容量を低減でき、サイクル特性の向上が図れる、リチウムイオン2次電池の製造方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するために、本発明は、初回充電を、冷却雰囲気での充電及び1 C以下の低電流充電のうちの少なくとも一方の条件で行い、負極表面に静電容量 $0.4\text{ mF}/\text{cm}^2$ 以下のSEI被膜を形成することを特徴とする。

【0007】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態(以下実施形態という)を、説明する。

【0008】本発明者らは、初回充電時に負極表面に形成されるSEIの量を減らすと共に、この時に生じるSEIを安定なものとし、2サイクル目以降に負極表面に形成されるSEIを減らすために検討を進めた。その結果、初回充電を、冷却された雰囲気すなわち低温で実施したり、あるいは1 C以下の低電流で充電することが有効であることを見いだした。

【0009】上記検討に使用したリチウムイオン2次電池は以下のものである。天然黒鉛:P(VDF)=9:1の混合物と、溶媒としてNMPを用い、これらによりペーストを作成した後このペーストを銅箔上に塗布乾燥し、 $8\text{ mg}/\text{cm}^2$ の負極電極を得た。この負極電極を、セパレータを介して対極であるリチウム箔と組み合わせた後、 $1\text{ mol}/1-\text{LiBF}_4$ を含むPC:EC:DEC=2:3:5の電解液に浸し、負極の充放電特性を調べた。

【0010】図1には、充電時の温度と不可逆容量との関係が示される。図1においては、充放電電流を(1/3) Cの一定電流とし、各温度毎に2サイクル充放電を行った後、更に 20°C として3サイクル充放電させたときの不可逆容量の合計が縦軸に示されている。図1より、充電時の温度を低下させると、不可逆容量が低減できることがわかる。

【0011】図2には、充電電流の大きさと不可逆容量との関係が示される。図2においては、充電時の温度を 20°C とし、始め2サイクルの充電電流を変化させ、その後3サイクルを(1/3) Cの一定電流で充放電させたときの不可逆容量の合計が縦軸に示されている。図2からわかるように、始め2サイクルの充電電流の値が低い方が不可逆容量が低減していることがわかる。図2の結果より、初回の充電電流としては、1 C以下の低電流で充電するのが望ましいことがわかる。

【0012】次に、初回充電時の温度条件を更に詳細に検討した。図3には、初回充電の温度条件と負極に形成されたSEIの静電容量との関係が示される。負極表面に形成されるSEIが多いほどその静電容量も上昇するものと考えられる。この静電容量は、インピーダンス測

定を行い、コール-コールプロット法により求めた。

【0013】また、図4には、上述したSEIの静電容量と不可逆容量との関係が示される。図4からわかるように、SEIによる静電容量が 0.4 mF/cm^2 以下の場合に不可逆容量が大きく低下することがわかる。この 0.4 mF/cm^2 の静電容量は、初回充電時の温度を 20°C とした場合に生じるSEIの静電容量であることが図3からわかる。以上より、初回充電は、 20°C 以下の冷却雰囲気で行うのが望ましい。

【0014】初回充電を低温で行う場合の効果を確認するために、 -20°C の温度で充電電流を $(1/3)\text{ C}$ とし、放電電流も $(1/3)\text{ C}$ として2サイクル充放電を行った。この後更に 20°C で $(1/3)\text{ C}$ の充放電を3サイクル行った場合の不可逆容量は 42 mAh/g となり、不可逆容量の低下が確認された。また、負極表面に形成されるSEIの安定性を調べるために、初期充電を 20°C 、 $(1/3)\text{ C}$ の充電電流で行ったリチウムイオン2次電池と、 -20°C 、 $(1/3)\text{ C}$ の充電電流で2サイクル充放電を行った後 20°C の温度において $(1/3)\text{ C}$ の充放電電流で3サイクル充放電を行わせた本発明の製造方法に係るリチウムイオン2次電池とを使用し、これら2種類のリチウムイオン2次電池を5日間放電状態で放置した。この後、再度 20°C で $(1/3)\text{ C}$ の充放電を行い、3サイクル合計の不可逆容量を測定した。この結果上記 20°C の温度で $(1/3)\text{ C}$ の充電電流で初回充電を行った従来例では、不可逆容量が 16 mAh/g であったのに対し、本発明に係る製造方法によ

って製造したものについては 8 mAh/g となった。このように、本発明に係る製造方法により製造したリチウムイオン2次電池の方が不可逆容量が低下するのは、安定したSEIが生成しているためと考えられ、サイクル特性の向上が図れることがわかった。

【0015】以上の通り、リチウムイオン2次電池を製造する際には、 20°C 以下の冷却雰囲気、あるいは 1°C 以下の低電流で初回の充電を行うことが負極表面に形成されるSEIの量の低減と生じるSEIの安定化に有効であることを見いだせた。

【0016】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、負極表面に形成されるSEIの量が低減し、不可逆容量を減少させることができるとともに、生じるSEIが安定しているため、サイクル特性の向上も図ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 初回充電時の温度と不可逆容量との関係を示す図である。

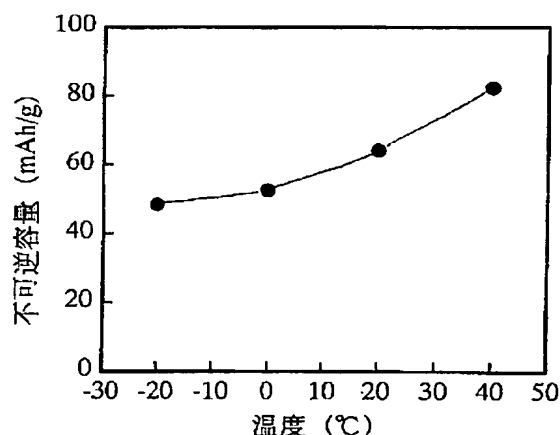
【図2】 初回充電時の充電電流と不可逆容量との関係を示す図である。

【図3】 初回充電時の温度と、その際に発生するSEIの静電容量との関係を示す図である。

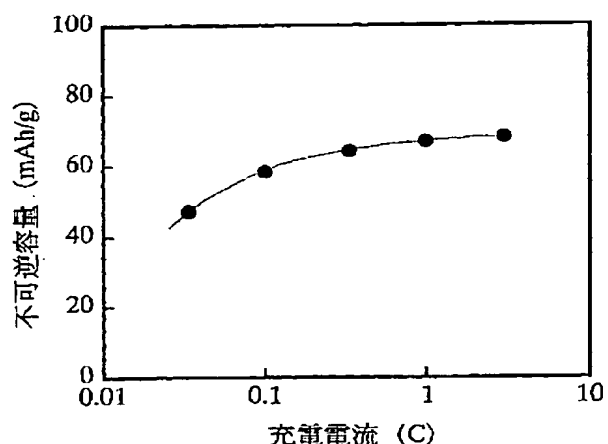
【図4】 SEIの静電容量と不可逆容量との関係を示す図である。

【図5】 リチウムイオン2次電池における充放電回数と不可逆容量との関係を示す図である。

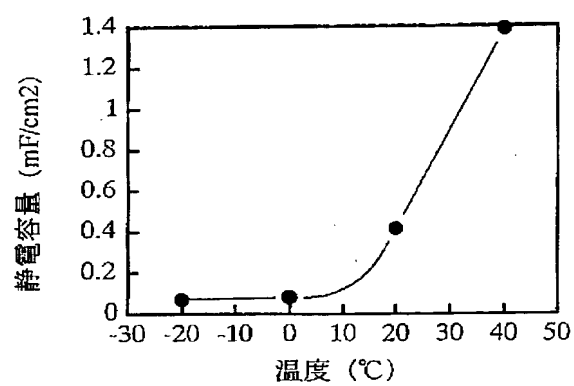
【図1】



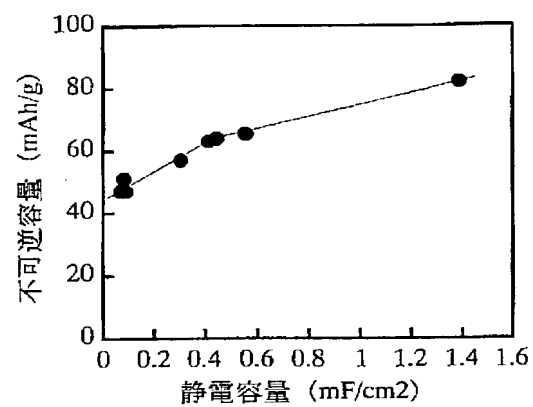
【図2】



【図3】



【図4】



【図5】

